



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 162 076 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(21) Anmeldenummer: 00810477.0

(22) Anmeldetag: 30.05.2000

(51) Int Cl.7: **B41M 5/00**, C01F 7/02,
C09D 129/04, C01B 33/26,
D21H 19/38, D21H 19/40,
C01B 33/12, C08K 3/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: ILFORD Imaging Switzerland GmbH
1723 Marly 1 (CH)

(72) Erfinder:
• **Steiger, Rolf**
1724 Praroman (CH)
• **Brugger, Pierre-Alain**
1731 Ependes (CH)

(54) **Farbstoffempfangsmaterial für den Tintenstrahldruck**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck beschrieben, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus einem oder mehreren Bindemitteln und einer Mischung verschiedener wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium oder Silizium, von Oxid/hydroxiden des Elements Aluminium oder von Aluminiumsilikaten aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines dieser Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate ein Porenvolumen ≥ 40 ml / 100g aufweist und in einer Menge von mindestens 8 %, vorzugsweise aber 40 %, bezogen auf die Gesamtmenge der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, der Oxid/hydroxide oder der Aluminiumsilikate vorhanden ist, die Primärteilchen der wasserunlöslichen, anorganischen Komponente mit dem grössten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser von weniger als 20 nm besitzen und die Primärteilchen der Komponente mit dem kleinsten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser haben, der grösser als $1/20$ des äquivalenten Kugeldurchmessers der Primärteilchen der Komponente mit dem grössten Volumen ist.

EP 1 162 076 A1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck sowie Beschichtungsmassen zur Herstellung von Tintenaufnahmeschichten für dieses Verfahren. Insbesondere bezieht sie sich auf Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens einer darauf aufliegenden Tintenaufnahmeschicht bestehen, wobei mindestens eine dieser Schichten eine Mischung wasserunlöslicher, anorganischer Oxide oder Oxide/hydroxide enthält.

Stand der Technik

[0002] Die heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen, insbesondere besteht die Notwendigkeit, das Tintenaufnahmevermögen, die Tintenaufnahmegeschwindigkeit, die Bildqualität sowie die Licht- und Wasserbeständigkeit weiter zu verbessern. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf verbesserte Aufzeichnungsmaterialien mit ausgezeichneter Bildqualität, hohem Tintenaufnahmevermögen und rascher Tintenaufnahme. Insbesondere werden Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl gesucht, bei denen die darauf hergestellten Bilder eine gute Wischfestigkeit aufweisen und bei denen das Bild auch im Kontakt mit Wasser oder Licht nicht verändert oder zerstört wird.

[0003] Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren beim Tintenstrahldruck, nämlich den kontinuierlichen und den nicht-kontinuierlichen Tintenstrahldruck.

[0004] Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird unter Druck aus einer Düse ein Tintenstrahl erzeugt, der in einem gewissen Abstand von der Düse in einzelne Tröpfchen zerfällt. Die einzelnen Tröpfchen werden auf Grund vorgegebener digitaler Daten elektrisch aufgeladen und je nachdem, ob eine Bildstelle bedruckt oder nicht bedruckt werden soll, nach dem Durchgang durch ein statisches elektrisches Feld in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf eine bestimmte Stelle auf dem Aufzeichnungsmaterial gebracht.

[0005] Beim nichtkontinuierlichen Verfahren, dem sogenannten "Drop-on-demand"-Verfahren, wird ein Tintentröpfchen auf Grund vorgegebener digitaler Daten aus einer Düse ausgestossen und auf die gewünschte Stelle auf dem Aufzeichnungsmaterial aufgebracht. Ein Tröpfchen wird nur dann erzeugt und ausgestossen, wenn ein Bildpunkt dargestellt werden muss.

[0006] Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien und Beschichtungsmassen, die in beiden Verfahren verwendet werden können.

[0007] An Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck werden hohe Ansprüche gestellt. Das erzeugte Bild muss unter anderem die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Auflösung
- Hohe Farbdichte
- Gute Farbwiedergabe
- Gute Wischfestigkeit
- Gute Wasserfestigkeit
- Hohe Lichtechtheit

[0008] Um dies zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

1. Die Tinte muss vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden.
2. Die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen auf dem Aufzeichnungsmaterial kreisförmig und genau begrenzt auseinanderlaufen.
3. Die Farbstoffdiffusion im Aufzeichnungsmaterial muss gering sein, damit der Durchmesser der Farbpunkte nicht mehr als nötig vergrößert wird.
4. Ein Tintenpunkt darf beim Überlappen mit einem vorher aufgetragenen Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen.
5. Das Aufzeichnungsmaterial muss eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe Dichte und Brillanz der Farben ermöglicht.
6. Das Aufzeichnungsmaterial muss vor und nach dem Bedrucken hervorragende physikalische Eigenschaften aufweisen.

[0009] Es handelt sich zum Teil um sich widersprechende Anforderungen, so bedeutet beispielsweise eine sehr schnelle Tintenaufnahme häufig eine Beeinträchtigung der Wischfestigkeit.

[0010] Ausgehend von den an das Aufzeichnungsmaterial gestellten Forderungen werden trotzdem Wege gesucht, die zu einem Bild mit möglichst hoher Farbdichte bei möglichst hoher Wischfestigkeit führen. Die besten Eigenschaften werden mit Aufzeichnungsmaterialien erreicht, bei denen auf einem Träger mindestens eine spezielle Tintenaufnahmeschicht aufgebracht ist.

[0011] In den Patentanmeldungen EP 0'298'424, EP 0'407'720, EP 0'622'244 und JP 60-245'588 werden Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen, in dem die Tintenaufnahmeschicht kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid mit Pseudoböhmit-Struktur als wasserunlösliches, anorganisches, poröses Oxid enthält. Pseudoböhmit ist ein Agglomerat von kolloidalen Teilchen von Aluminiumoxid/hydroxid der Formel $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ ($n = 1$ bis 1.5).

[0012] In der Patentanmeldung EP 0'875'394 werden Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen, in dem die Tintenaufnahmeschicht ein wasserunlösliches, anorganisches, poröses Aluminiumoxid/hydroxid enthält, das eines oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des periodischen Systems der Elemente enthält.

[0013] In der Patentanmeldung WO 00-02'736 wird ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck beschrieben, in dem die Tintenaufnahmeschicht eine Mischung von Siliziumdioxid und Aluminiumoxid/hydroxid (Sol mit 23% Al_2O_3) enthält.

[0014] In der Patentanmeldung EP 0'777'014 werden Pigmentschichten als Überzug für Papiere beschrieben, die eine Mischung eines groben anorganischen Pigments (Grösse $2 \mu m$ bis $4 \mu m$) und eines feinen anorganischen Pigments enthalten, wobei der logarithmische Unterschied der mittleren Korngrößen der beiden Pigmente mindestens 0.5 beträgt. Verwendete Pigmente sind nicht-poröses Calciumcarbonat oder Kaolin.

[0015] Aufzeichnungsmaterialien, die solche porösen Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, absorbieren wässrige Tinten wesentlich rascher als Aufzeichnungsmaterialien, die keine solchen Substanzen enthalten. Die Aufnahmekapazität ist in vielen Fällen aber noch ungenügend. Im weiteren tendieren solche Aufzeichnungsmaterialien zu ungenügender Transparenz und zu Brüchigkeit.

Zusammenfassung der Erfindung

[0016] Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die neben einem hohen Tintenaufnahmevermögen verbunden mit einer raschen Tintenaufnahme eine hervorragende Bildqualität aufweisen.

[0017] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung solcher Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die mit den meisten heute auf dem Markt erhältlichen Tintenstrahldruckern eine hervorragende Bildqualität ergeben.

[0018] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck mit wenigstens einer Tintenaufnahmeschicht, die eine Mischung wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium oder Silizium oder Oxid/hydroxide des Elements Aluminium enthält, wobei mindestens eines dieser Oxide oder Oxid/hydroxide porös ist.

[0019] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, solche Tintenaufnahmeschichten derart herzustellen, dass die wasserunlöslichen, anorganischen Oxide oder Oxid/hydroxide als Festkörper eingesetzt werden können.

[0020] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das in wenigstens einer Tintenaufnahmeschicht neben einem oder mehreren Bindemitteln eine Mischung verschiedener wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium oder Silizium oder Oxid/hydroxide des Elements Aluminium oder Aluminiumsilikate mit unterschiedlichen chemischen und / oder morphologischen Eigenschaften enthält, wobei mindestens eines dieser Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate porös ist. Die Menge dieses porösen, wasserunlöslichen, anorganischen Oxids oder Oxid/hydroxids beträgt mindestens 8 %, vorzugsweise aber mindestens 40 % der Gesamtmenge aller vorhin genannten wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate. Die verschiedenen wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate sind von ähnlicher Grösse.

[0021] γ - oder δ -Aluminiumoxid, Aluminiumoxid/hydroxid, mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der Elemente dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid oder Siliziumdioxid sind bevorzugte wasserunlösliche, anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide. Diese Substanzen existieren in vielen Fällen in einer porösen und einer nicht-porösen Form.

[0022] Daneben enthalten die Tintenaufnahmeschichten ein oder mehrere Bindemittel.

[0023] Bevorzugte Bindemittel sind Gelatine, Polyvinylalkohol, Abkömmlinge des Polyvinylalkohols, Polyvinylpyrrolidon oder Mischungen davon in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide und Silikate.

[0024] Besonders bevorzugt sind filmbildende Bindemittel oder Bindemittel in Latexform.

[0025] Die Tintenaufnahmeschichten können zusätzlich noch ein Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel enthalten, Netzmittel, Füllstoffe, natürliche oder künstliche Polymere sowie weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen, die die bildmässigen und / oder physikalischen Eigenschaften des Bildes verbessern, wie beispielsweise UV-Absorber, optische Aufheller, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Feuchthaltemittel, Distanzhalter usw.

[0026] Die Erfindung wird in der folgenden ausführlichen Beschreibung näher erläutert.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

5 [0027] Wir haben nun gefunden, dass der Zusatz von Mischungen verschiedener wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium oder Silizium, von Oxid/hydroxiden des Elements Aluminium oder von Aluminiumsilikaten von vergleichbarer Grösse, jedoch mit unterschiedlichen chemischen und / oder morphologischen Eigenschaften, zu einer Tintenaufnahmeschicht die Aufnahmekapazität solcher Aufzeichnungsmaterialien für wässrige Tinten stark erhöht. Der teilweise Ersatz der porösen, anorganischen Oxide/hydroxide in den Tintenaufnahmeschichten von
10 Aufzeichnungsmaterialien, wie sie in den Patentanmeldungen EP 0'298'424, EP 0'407'720, EP 0'622'244, EP 0'875'394 und JP 60-245'588 beschrieben wurden, durch nicht-poröse Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate führt zu einer Erhöhung der Tintenaufnahmekapazität und nicht zu einer Abnahmen, wie zu erwarten wäre. Erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien zeigen auch eine verbesserte Transparenz und eine geringere Tendenz zur Rissbildung.

[0028] Der Zusatz von Mischungen verschiedener wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium
15 oder Silizium, von Oxid/hydroxiden des Elements Aluminium oder von Aluminiumsilikaten von vergleichbarer Grösse und mit unterschiedlichen chemischen und / oder morphologischen Eigenschaften ergibt ausgezeichnete Tintenaufnahmeschichten für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, wenn sie in dieselbe Schicht zusammen mit einem oder mehreren Bindemitteln eingebracht werden. Mindestens eines dieser Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate muss porös sein. Seine Menge beträgt mindestens 8 % der Gesamtmenge dieser wasserunlöslichen, anorganischen
20 Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate in dieser Schicht.

[0029] Bevorzugt enthält diese Schicht diese porösen, wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate in einer Menge von mindestens 40 % der Gesamtmenge aller wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate dieser Schicht.

[0030] Die Porosität der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide oder Oxid/hydroxide wurde mittels der BET-Isotherme bestimmt, wie es in G. M. Barrow, "Physical Chemistry", 2. Ausgabe, McGraw-Hill Book Company, 1966, Seiten
25 764 - 765 beschrieben ist. Bei Tintenaufnahmeschichten für den Tintenstrahldruck hat sich herausgestellt, dass nur der Zusatz von porösen Substanzen, deren Porenvolumen ≥ 40 ml / 100 g ist, die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität wässriger Tinten wesentlich erhöht. Solche Substanzen werden im weiteren als "porös" bezeichnet, während Substanzen mit einem Porenvolumen < 40 ml / 100 g im weiteren als "nicht-porös" zu betrachten sind.

[0031] Die Grösse der Primärteilchen dieser wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate,
30 wie sie durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden kann, liegt im Nanometerbereich. Die Grösse unregelmässig geformter Primärteilchen wird als Durchmesser einer Kugel angegeben, das das gleiche Volumen wie das unregelmässig geformte Primärteilchen hat.

[0032] Diese Primärteilchen haben einen äquivalenten Kugeldurchmesser, der für die Mischungskomponente mit
35 dem grössten Volumen kleiner als 20 nm ist. Die Mischungskomponente mit dem kleinsten Volumen hat einen äquivalenten Kugeldurchmesser, der grösser als 1/20 des äquivalenten Kugeldurchmessers der Mischungskomponente mit dem grössten Volumen ist.

[0033] Bevorzugt sind Mischungen, bei denen die Primärteilchen einen äquivalenten Kugeldurchmesser besitzen,
40 der für die Mischungskomponente mit dem grössten Volumen kleiner als 15 nm ist und die Mischungskomponente mit dem kleinsten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser hat, der grösser als 1/10 des äquivalenten Kugeldurchmessers der Mischungskomponente mit dem grössten Volumen ist.

[0034] Bevorzugt als wasserunlösliche, anorganische Oxide sind γ - oder δ -Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, als
45 wasserunlösliche, anorganische Oxid/hydroxide Aluminiumoxid/hydroxid oder mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der Elemente dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid. Das Siliziumdioxid kann positiv oder negativ geladen sein. Als wasserunlösliches, anorganisches Aluminiumsilikat kann Imogolit, ein natürlich vorkommendes hydratisiertes faserförmiges Aluminiumsilikatpolymer der Zusammensetzung $(OH)_3Al_2O_3SiOH$, verwendet werden. Imogolit-Fasern können auch synthetisch hergestellt werden.

[0035] Bevorzugt als wasserunlösliche, anorganische, poröse Oxide mit einem Porenvolumen > 40 ml / 100 g sind
50 γ - oder δ - Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, als wasserunlösliche, anorganische poröse Oxid/hydroxide mit einem Porenvolumen ≥ 40 ml / 100 g Aluminiumoxid/hydroxid oder mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der Elemente dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid.

[0036] Vorzugsweise enthält das mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der
Elemente dotierte Aluminiumoxid/hydroxid die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 in einer Menge zwischen 0.04 und 4.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 .

55 [0037] Die folgenden Mischungen sind bevorzugt:

- Aluminiumoxid/hydroxid (porös) mit γ - oder δ - Aluminiumoxid (porös)
- Aluminiumoxid/hydroxid (porös) mit Siliziumdioxid (porös)

- γ - oder δ - Aluminiumoxid (porös) mit Siliziumdioxid (porös)
- Aluminiumoxid/hydroxid (porös) mit Siliziumdioxid (nicht-porös)
- γ - oder δ - Aluminiumoxid (porös) mit Aluminiumoxid/hydroxid (nicht-porös)
- Aluminiumoxid/hydroxid (porös) mit Aluminiumoxid/hydroxid (nicht-porös)
- 5 - Aluminiumoxid/hydroxid (porös) mit Imogolit (nicht-porös)
- γ - oder δ - Aluminiumoxid (porös) mit Imogolit (nicht-porös)
- Siliziumdioxid (porös) mit Imogolit (nicht-porös)

[0038] Besonders bevorzugt in diesen Mischungen ist mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der Elemente dotiertes poröses Aluminiumoxid/hydroxid oder poröses positiv geladenes Siliziumdioxid.

[0039] Die Primärteilchen der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate können die Form von Plättchen, von Stäbchen, Kügelchen oder Fasern besitzen. Als Mischungskomponenten werden bevorzugt Substanzen verwendet, die eine unterschiedliche Form besitzen. Plättchen können durch ihren Formfaktor näher charakterisiert werden, der das Verhältnis zwischen der Plättchendicke und dem Plättchendurchmesser angibt.

[0040] Besonders bevorzugt sind die folgenden Kombinationen:

- Kügelchen und Plättchen
- Kügelchen und Stäbchen
- 20 - Plättchen und Fasern
- Kügelchen und Fasern

[0041] Beispiel für kugelförmige Teilchen ist Siliziumdioxid, entweder positiv oder negativ geladen.

[0042] Beispiele für stäbchenförmige Teilchen sind Aluminiumoxid/hydroxid oder mit Elementen aus der Gruppe der Seltenen Erden des Periodischen Systems der Elemente dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid.

[0043] Beispiele für plättchenförmige Teilchen sind Aluminiumoxid/hydroxid mit einem Formfaktor von 4 bis 8 oder γ - oder δ - Aluminiumoxid mit einem Formfaktor von 1.5 bis 3.

[0044] Beispiel für faserförmige Teilchen ist Imogolit.

[0045] Die Bindemittel sind im allgemeinen wasserlösliche Polymere. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere oder Polymere in Latexform.

[0046] Die wasserlöslichen Polymere umfassen z. B. natürliche oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginate, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatinetypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, beispielsweise phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzte Gelatine.

[0047] Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

[0048] Synthetische Bindemittel können ebenfalls verwendet werden und umfassen beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus sulfonierten Vinylmonomeren wie z. B. Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw. Ebenfalls können Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyvinylpyrrolidon; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetate; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; Polyalkylenoxide; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit Maleinsäure eingesetzt werden. Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden.

[0049] Bevorzugte synthetische Bindemittel sind Polyvinylalkohol, Derivate des Polyvinylalkohols, Polyvinylpyrrolidon oder Mischpolymere dieser Verbindungen.

[0050] Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices oder Styrolacryllatices.

[0051] Obwohl wasserunlösliche Bindemittel nicht explizit beansprucht werden, so sollen wasserunlösliche Polymere trotzdem als Systembestandteil angesehen werden.

[0052] Die oben erwähnten Polymere mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie z. B. der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen.

[0053] Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen Polymere ausgesucht.

[0054] Organische Vernetzer und Härter umfassen beispielsweise Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd); N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolharnstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacryloyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfonyl)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindungen, Melaminharze oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser erwähnten vernetzenden Verbindungen.

[0055] Anorganische Vernetzer und Härter umfassen beispielsweise Chromalaun, Aluminiumalaun, Borsäure oder Borate.

[0056] Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV- oder IR-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

[0057] Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck können neben der Tintenaufnahmeschicht gegebenenfalls weitere Schichten und Hilfsschichten enthalten, entweder oberhalb oder unterhalb der Tintenaufnahmeschicht.

[0058] Die Schichten können durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden. Mögliche Füllstoffe sind z. B. Kaolin, Ca- oder Ba-Carbonate, Siliziumdioxid, Titandioxid, Bentonite, Zeolite, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat oder kolloidales Siliziumdioxid. Auch inerte organische Partikel wie z. B. Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen. Die Füllstoffe werden auf Grund des beabsichtigten Gebrauchs der hergestellten Bilder ausgewählt. Einige dieser Füllstoffe können in transparenten Materialien nicht verwendet werden. Sie können aber positive Wirkungen in Aufschichtmaterialien besitzen. Sehr oft erreicht man mit dem Einsatz solcher Füllstoffe eine gewünschte matte Oberfläche.

[0059] Die Aufzeichnungsmaterialien können neben den Mischungen der porösen anorganischen Verbindungen in der Tintenaufnahmeschicht zusätzlich lösliche Metallsalze enthalten, beispielsweise Erdalkalisalze oder Salze der seltenen Erden.

[0060] In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien ist mindestens eine Tintenaufnahmeschicht auf einen Träger aufgebracht. Eine grosse Vielfalt an Trägern ist bekannt und wird auch eingesetzt. So können alle Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden. Verwendet werden z. B. transparente Träger aus Celluloseestern wie Celluloseacetat, Celluloseacacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetatbutyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine; Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können z. B. Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere oder weissopake Polyester wie z. B. Melinex® der Firma DuPont eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

[0061] Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Tintenaufnahmeschichten oder anderer Schichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind in der photographischen Industrie wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure.

[0062] Ebenfalls als Träger können unbeschichtete Papiere verschiedener Typen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften grosse Unterschiede aufweisen können. Pigmentierte Papiere und Hochglanzpapiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien, beispielsweise aus Aluminium.

[0063] Die erfindungsgemässen Tintenaufnahmeschichten werden im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begussmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern. Neben ihrer Wirkung während des Giessvorgangs können diese Verbindungen auch einen Einfluss auf die Bildqualität haben und können deshalb dementsprechend ausgewählt werden. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfindung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

[0064] Zusätzlich zu den schon erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zusätzliche Verbindungen enthalten, um seine Eigenschaften weiter zu verbessern, so beispielsweise optische Aufheller zur Verbesserung des Weissgrades, wie beispielsweise Stilbene, Cumarine, Triazine, Oxazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen.

[0065] Zur Verbesserung der Lichtecktheit können UV-Absorber, wie beispielsweise Benzotriazole, Benzophenone, Thiazolidone, Oxazole, Thiazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen verwendet werden. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 - 2000 mg/m², vorzugsweise 400 - 1000 mg/m². Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste Schicht eingebracht wird.

[0066] Es ist weiter bekannt, dass die im Tintenstrahldruck hergestellten Bilder durch den Zusatz von Stabilisatoren und Antioxidantien geschützt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind sterisch gehinderte Phenole, ste-

risch gehinderte Amine, Chromanole, reduzierende Verbindungen wie Ascorbinsäure usw. Die erwähnten Verbindungen können als wässrige Lösungen zu den Giesslösungen zugesetzt werden. Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren in die Giesslösungen eingebracht werden. So können die Verbindungen beispielsweise in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie z. B. niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester oder Amide gelöst werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als Cyclodextran-Einschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

[0067] Normalerweise haben die erfindungsgemässen Tintenaufnahmeschichten eine Trockenschichtdicke von 0.5 µm bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm.

[0068] Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen beispielsweise den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die Tintenaufnahmeschichten können aus mehreren Einzelschichten bestehen, die einzeln nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden können. Ein Träger kann auch beidseitig mit Tintenaufnahmeschichten begossen werden. Es ist auch möglich, auf der Rückseite eine antistatische Schicht oder eine Schicht zur Verbesserung der Planlage aufzubringen. Das gewählte Giessverfahren schränkt die Erfindung aber in keiner Art und Weise ein.

[0069] Tinten für den Tintenstrahldruck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem darin gelösten oder dispergierten Farbstoff oder Pigment. Die flüssige Trägersubstanz für Tintenstrahldrucktinten ist im allgemeinen Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Glykole mit höherem Molekulargewicht, Glycerin, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Amide, Polyvinylpyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Polyurethane, Acrylate usw.

[0070] Die nichtwässrigen Tintenbestandteile dienen allgemein als Feuchthalter, Hilfslösungsmittel, Viskositätsregler, Eindringhilfsmittel oder Trocknungsbeschleuniger. Die organischen Verbindungen besitzen meistens einen Siedepunkt, der über dem von Wasser liegt. Tinten für den kontinuierlichen Tintenstrahldruck können weiter anorganische oder organische Salze zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Beispiele solcher Salze sind Nitrate, Chloride, Phosphate, und die wasserlöslichen Salze wasserlöslicher organischer Säuren wie Acetate, Oxalate und Citrate. Die Farbstoffe oder Pigmente, die zur Herstellung der zusammen mit den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwendbaren Tinten eingesetzt werden können, beinhalten praktisch alle bekannten Klassen dieser farbigen Verbindungen. Typische Beispiele verwendeter Farbstoffe oder Pigment sind in der Patentanmeldung EP 0'559'324 aufgeführt. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können mit fast allen dem Stand der Technik entsprechenden Tinten verwendet werden.

[0071] Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel und polymere Verbindungen enthalten.

[0072] Die Beschreibung der Tinten dient nur als Illustration und ist in Bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend.

[0073] Die folgenden Verfahren wurden zur Prüfung und zum Vergleich der hier beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

Bildhomogenität

[0074] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien, wie sie in den folgenden Beispielen beschrieben werden, wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 500 im Transparent-Modus mit Originaltinten elfstufige Farbkeile in den 7 Farben Blaugrün, Purpur, Gelb, Schwarz, Rot, Grün und Blau gedruckt, wobei die Tröpfchenzahl von Stufe 1 (100 %) zu Stufe 10 (10 %) linear abnimmt. Stufe 11 hat eine Tröpfchenzahl von 5 %. Auf einem Leuchttisch wurden anschliessend die inhomogenen Farbfelder gezählt. Grosse Zahlen bedeuten schlechte Bildhomogenität (grosse Anzahl inhomogener Felder). Bei perfekter Bildqualität wird die Zahl Null erhalten, da keines der gedruckten Felder inhomogen ist.

Farbausbluten

[0075] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 500 im Transparent-Modus mit Originaltinten direkt aneinander angrenzende Farbfelder mit 100 % Tröpfchendichte gedruckt. Das Farbausbluten wurde anhand einer Notenskala von 1 (sehr starkes Farbausbluten) bis 5 (kein Farbausbluten) in den aneinandergrenzenden Farbfeldern Blau / Gelb, Grün / Purpur und Rot / Blaugrün beurteilt.

[0076] In den folgenden Beispielen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen verwendet, deren chemische und morphologische Eigenschaften kurz charakterisiert sind.

EP 1 162 076 A1

[0077] Die Porenvolumen wurden nach dem in G. M. Barrow, "Physical Chemistry", zweite Ausgabe, McGraw-Hill Book Company, 1966, Seiten 764 - 765 beschriebenen Verfahren bestimmt.

[0078] Die Grösse und die Form der Primärteilchen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| Substanz | Zusammensetzung | Morphologie der Primärteilchen | Größe der Primärteilchen | Porenvolumen (ml / 100 g) | Äquivalenter Kugeldurchmesser |
|--|---|---|--|---------------------------|-------------------------------|
| Aluminiumoxid C | γ - und δ - Al_2O_3 | Polygonale Plättchen (Formfaktor 1.5 bis 3) | mittlerer äquivalenter Durchmesser 12 nm; Dicke 4 bis 8 nm | 84 | 10.9 nm |
| ICH 286 (Beispiel 1a) aus EP 0'967'086) | Aluminiumoxid/hydroxid | Stäbchen | 1.0 x 8 nm | 48 | 2.58 nm |
| Disperal® 100/2 | Aluminiumoxid/hydroxid | Stäbchen | 0.5 x 8 nm | 52 | 1.6 nm |
| Dispal® 14N25 | Aluminiumoxid/hydroxid | hexagonale Plättchen mit scharfen Kanten (Formfaktor 4 bis 8) | mittlerer äquivalenter Durchmesser 30 nm; Dicke 3.5 bis 7.5 nm | 26 | 18.9 nm |
| SiO_2 (pos) | Positiv geladenes SiO_2 | Kügelchen | mittlerer Durchmesser 7 bis 12 nm | 108 | 9.5 nm |
| Imogolit | $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ | nanokristalline Hohlfasern | mittlerer äußerer Durchmesser 2 nm, Länge etwa 500 nm | < 20 | 14.4 nm |
| ICH 277 (Beispiel 1a) aus EP 0'875'394) | Aluminiumoxid/hydroxid (La-dotiert) | Stäbchen | 1.0 x 9 nm | 50 | 2.6 nm |
| Snowtex® Up | Negativ geladenes SiO_2 | Kügelchen | 10 nm | 27 | 10.0 nm |

Tabelle 1

[0079] Als Bindemittel wurde Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 98 - 99 % und einem Molekulargewicht 85'000 bis 146'000 verwendet, der bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz erhältlich ist.

[0080] Die Güsse wurden hergestellt, indem 100 g/m² der im folgenden beschriebenen Giesslösung bei einer Temperatur von 40° C auf einen transparenten Polyesterträger gegossen wurden und anschliessend der begossene Träger 60 Minuten bei einer Temperatur von 35° C getrocknet wurde.

Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung einer wässrigen Dispersion von Aluminiumoxid C mit einem Gehalt von 18 Gewichtsprozent Al₂O₃

[0081] 37.27 g Aluminiumoxid C (erhältlich bei DEGUSSA AG, Frankfurt/Main, Deutschland) mit einem Gehalt von 96.6 % Al₂O₃ wurden unter Ultraschallbehandlung bei einer Temperatur von 25° C in 162.73 g wässriger Essigsäure (2 %) dispergiert.

b) Herstellung von Aluminiumoxid/hydroxid durch Hydrolyse von Aluminiumisopropoxid (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086 (ICH 286))

[0082] In einem Reaktionsgefäss aus Glas wurden 360 g deionisiertes Wasser und 338 g Isopropanol vorgelegt. Bei einer Temperatur von 75° C wurden 153 g Aluminiumisopropoxid (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) zugegeben und das Gemisch bei einer Temperatur zwischen 75° C und 78° C während 4 Stunden gerührt. Nach der Erhöhung der Temperatur auf 95° C wurden 1.5 g 2-Hydroxypropionsäure zugegeben. Anschliessend wurde auf eine Temperatur zwischen 75° C und 78° C abgekühlt und das Gemisch 48 Stunden unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Zum Schluss wurde die erhaltene kolloidale Lösung im Vakuum eingedampft. Es wurden 43 g eines weissen Pulvers mit einem Gehalt von 75.2 % Al₂O₃ erhalten. Das Röntgendiffraktionsspektrum entsprach Pseudoböhmit der Formel AlOOH.

c) Herstellung der Giesslösung

[0083] 38.89 g der wässrigen Dispersion von Al₂O₃ aus Beispiel 1a) wurden zusammen mit 3.99 g ICH 286 und 16 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) bei einer Temperatur von 40° C unter Ultraschallbehandlung dispergiert und das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt.

[0084] Die Giesslösung enthält Aluminiumoxid C und ICH 286 im Gewichtsverhältnis 70 : 30, beide als Al₂O₃ berechnet.

d) Guss

[0085] 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al₂O₃ und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 1 C1

[0086] An Stelle der Mischung von Aluminiumoxid C und ICH 286 wurden in der Giesslösung von Beispiel 1c) 55.56 g der wässrigen Dispersion von Al₂O₃ aus Beispiel 1a) verwendet. 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al₂O₃, und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 1 C2

[0087] An Stelle der Mischung von Aluminiumoxid C und ICH 286 wurden in der Giesslösung von Beispiel 1c) 13.3 g ICH 286 verwendet. 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al₂O₃, und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Beispiele 2 - 5

[0088] In diesen Beispielen wurden die in Beispiel 1 verwendeten Substanzen Aluminiumoxid C und ICH 286 in den in Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Tabelle 2

| Beispiel | Mengenverhältnis | |
|----------|------------------|---------|
| | Aluminiumoxid C | ICH 286 |
| 2 | 60 | 40 |
| 3 | 50 | 50 |
| 4 | 40 | 60 |
| 5 | 30 | 70 |

Beispiel 6**c Herstellung der Giesslösung**

[0089] 13.3 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1a) wurden zusammen mit 5.6 g Disperal® 100/2 (erhältlich bei CONDEA GmbH, Hamburg, Deutschland) in 0.96 g Essigsäure und 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) bei einer Temperatur von 40° C unter Ultraschallbehandlung dispergiert und das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 80 g eingestellt.

[0090] Die Giesslösung enthält Aluminiumoxid C und Disperal® 100/2 im Gewichtsverhältnis 30 : 70, beide als Al_2O_3 berechnet.

d Guss

[0091] 1 m² des begossenen Trägers enthält 8.5g anorganische Oxide, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 6 C1**c Herstellung der Giesslösung**

[0092] 8.0 g Disperal® 100/2 wurden bei einer Temperatur von 20° C unter Ultraschallbehandlung in 0.96 g Essigsäure und 56 g deionisiertem Wasser dispergiert und danach wurden 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben, das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 80 g eingestellt und die Lösung nochmals 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

d Guss

[0093] 1 m² des begossenen Trägers enthält 8.5 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 6 C2**c Herstellung der Giesslösung**

[0094] 37.8 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1a) wurden zusammen mit 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) unter Ultraschallbehandlung dispergiert und das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 80 g eingestellt.

d Guss

[0095] 1 m² des begossenen Trägers enthält 8.5 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 7**c Herstellung der Giesslösung**

- 5 [0096] 10.0 g Dispak® 14R25 (24.2 %ige wässrige Dispersion von Aluminiumoxid/hydroxid, erhältlich bei Condea Vista, Houston, USA) wurden zusammen mit 5.6 g Disperak® 100/2 bei einer Temperatur von 20° C in 0.96 g Essigsäure und 45 g deionisiertem Wasser unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Nach Zugabe von 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) und dem Einstellen des Endgewichts auf 80 g mit deionisiertem Wasser wurde die Lösung nochmals 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.
- 10 [0097] Die Giesslösung enthält Dispak® 14R25 und Disperak® 100/2 im Gewichtsverhältnis 36 : 64, beide als Al_2O_3 berechnet.

d Guss

- 15 [0098] 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 7 C1**c Herstellung der Giesslösung**

- 20 [0099] 33.3 g Dispak® 14R25 wurden bei einer Temperatur von 20° C in 0.96 g Essigsäure und 45 g deionisiertem Wasser unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Nach Zugabe von 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) und dem Einstellen des Endgewichts auf 80 g mit deionisiertem Wasser wurde die Lösung nochmals 3 Minuten mit
- 25 Ultraschall behandelt.

d Guss

- 30 [0100] 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 8**a) Herstellung einer wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 (12 Gewichtsprozent SiO_2 (pos))**

- 35 [0101] Diese Dispersion wurde gemäss der Vorschrift des Patents US 3'007'878 hergestellt:
- [0102] 1.97 g Aluminiumchlorhydrat der Formel $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5 H_2O$ (Locron, erhältlich bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz) wurde bei einer Temperatur von 20° C unter Rühren in 85 g deionisiertem Wasser gelöst. Anschliessend wurde die Lösung auf eine Temperatur von 40° C aufgeheizt, 12 g Aerosil 200 (SiO_2 mit einem isoelektrischen Punkt bei pH 2.0, erhältlich bei DEGUSSA AG, Frankfurt/Main, Deutschland) wurden zugegeben, das Gemisch unter Ultraschallbehandlung dispergiert und zum Schluss filtriert. Die entstandene Lösung enthält 12 Gewichtsprozent an positiv
- 40 geladenem SiO_2 mit einem isoelektrischen Punkt bei pH 9.1 (Bestimmung durch akustophoretische Messung).

c) Herstellung der Giesslösung

- 45 [0103] 14.41 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 8a) wurden zusammen mit 9.61 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1a) und 7.14 g Dispak® 14R25 (24 %ige wässrige Dispersion) unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C dispergiert. Nach Aufheizen auf eine Temperatur von 40° C wurden 12.1 g ICH 286 und 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g unter Ultraschallbehandlung dispergiert.
- 50 [0104] Die Giesslösung enthält die Substanzen Aluminiumoxid C, Dispak® 4R25, ICH 286 und positiv geladenes Siliziumdioxid im Gewichtsverhältnis 10 : 10 : 70 : 10.

d) Guss

- 55 [0105] 1 m² des begossenen Trägers enthält 17.3 g an anorganischen Substanzen und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 8 C1**c Herstellung der Giesslösung**

[0106] 17.3 g ICH 286 wurden bei 40° C in 6.8 g Essigsäure und 40 g deionisiertem Wasser unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Anschliessend wurden 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und das Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt.

d Guss

[0107] 1 m² des begossenen Trägers enthält 17.3 g an anorganischen Substanzen und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Beispiele 9-12

[0108] In den Giesslösungen wurden die in Beispiel 8 verwendeten Substanzen Aluminiumoxid C, Dispak® 14R25, ICH 286 und positiv geladenes Siliziumdioxid in den in Tabelle 3 angegebenen Verhältnissen verwendet.

Tabelle 3

| Beispiel | Mengenverhältnis | | | |
|----------|------------------|---------|---------|------------------------|
| | Aluminiumoxid C | Dispak® | ICH 286 | SiO ₂ (pos) |
| 9 | | | 80 | 20 |
| 10 | | | 90 | 10 |
| 11 | 10 | | 80 | 10 |
| 12 | | 10 | 80 | 10 |

Beispiel 13**a) Herstellung einer kolloidalen wässrigen Dispersion von Imogolit (0.6 Gewichtsprozent)**

[0109] Diese Dispersion wurde gemäss der Vorschrift in Journal of Colloid and Interface Science 216, 429 (1999) hergestellt.

c) Herstellung der Giesslösung

[0110] 50 g der wässrigen Dispersion von Imogolit aus Beispiel 13a) wurden unter Rühren bei 20° C in 1.2 g Essigsäure und 2.8 g deionisiertem Wasser dispergiert. Nach Aufheizen auf 40° C wurden 17.29 g ICH 286 und 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Die Giesslösung enthält ICH 286 und Imogolit im Gewichtsverhältnis 97.7 : 2.3.

d) Guss

[0111] 1 m² des begossenen Trägers enthält 17.3 g an anorganischen Substanzen und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 14**c) Herstellung der Giesslösung**

[0112] 50 g der wässrigen Dispersion von Imogolit aus Beispiel 13a) wurden unter Rühren bei 20° C in 7.87 g Essigsäure (17.65 %) und 0.9 g deionisiertem Wasser dispergiert. Nach Aufheizen auf 40° C wurden 12.94 g Aluminiumoxid C und 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g unter Ultraschallbehandlung dispergiert.

[0113] Die Giesslösung enthält Aluminiumoxid C und Imogolit im Gewichtsverhältnis 97.7 : 2.3.

d) Guss

[0114] 1 m² des begossenen Trägers enthält 13.24 g an anorganischen Substanzen und 1.50 g Polyvinylalkohol.

5 **Vergleichsbeispiel 14 C1**c Herstellung der Giesslösung

10 [0115] 12.94 g Aluminiumoxid C wurden bei einer Temperatur von 40° C in 7.87 g Essigsäure (17.65 %) und 50.9 g deionisiertem Wasser unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Anschliessend wurden 20.0 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben, das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt und die Lösung nochmals 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

d Herstellung des Gusses

15

[0116] 1 m² des begossenen Trägers enthält 12.94 g an anorganischen Substanzen und 1.50 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 15

20 b) Herstellung von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid/hydroxid (2.2 Molprozent bezogen auf Al₂O₃) (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'875'394 (ICH 277))

25 [0117] 50g des Aluminiumoxid/hydroxids Disperal® 100/2 wurden unter guter mechanischer Rührung bei einer Temperatur von 20° C in 948g bidestilliertem Wasser während 15 Minuten dispergiert. Danach wurde die Temperatur auf 90° C erhöht und anschliessend wurde 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann wurden 2.04 g LaCl₃ (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) als Festsubstanz zugegeben und es wurde während 120 Minuten weitergerührt. Der Festkörper wurde abfiltriert, dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet.

30 c) Herstellung der Giesslösung

[0118] 44.41 g der wässrigen Dispersion von Al₂O₃ aus Beispiel 1a) wurden zusammen mit 2.66 g ICH 277 und 16 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) bei einer Temperatur von 40° C unter Ultraschallbehandlung dispergiert und das Endgewicht mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt.

35 [0119] Die Giesslösung enthält Aluminiumoxid C und ICH 277 (mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid) im Gewichtsverhältnis 80 : 20, beide als Al₂O₃ berechnet.

d) Guss

40 [0120] 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al₂O₃, und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 15 C1

45 [0121] An Stelle der Mischung von 17.3 g ICH 286 wurden in der Giesslösung von Beispiel 8 C1 17.3 g ICH 277 (mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid) verwendet. 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al₂O₃, und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 16

50

a) Herstellung einer wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO₂ (24 Gewichtsprozent SiO₂ (pos))

55 [0122] 24 g Aerosil 200 wurden bei einer Temperatur von 20° C unter Rühren in 72 g wässriger Essigsäure (2.78 %) gelöst. Danach wurden 3.94 g Aluminiumchlorhydrat der Formel Al₂(OH)₅Cl • 2.5 H₂O zugegeben und das Gesamtgewicht auf 100 g eingestellt. Die entstandene Lösung enthält 24 Gewichtsprozent an positiv geladenem SiO₂.

c) Herstellung der Giesslösung

[0123] 45.83 g der wässrigen Dispersion von Imogolit aus Beispiel 13a) wurden unter Rühren mit 27.08 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 16a) bei einer Temperatur von 40° C gemischt. Anschliessend wurden 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g unter Ultraschallbehandlung dispergiert.

[0124] Die Giesslösung enthält positiv geladenes SiO_2 und Imogolit im Gewichtsverhältnis 96 : 4.

d) Guss

[0125] 1 m² des begossenen Trägers enthält zusammen 6.5 g an positiv geladenem SiO_2 und Imogolit sowie 1.75 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 16 C1

c) Herstellung der Giesslösung

[0126] 27.08 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 16a) wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 40° C mit 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) gemischt. Die Lösung wurde nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

d) Guss

[0127] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g positiv geladenes SiO_2 und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 17

c) Herstellung der Giesslösung

[0128] 8.87 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1a) wurden zusammen mit 26.45 g Dispak® 14R25 gemischt, 9.6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) bei einer Temperatur von 40° C wurden zugefügt und das Gemisch nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 80 g mit Ultraschall behandelt.

[0129] Die Giesslösung enthält Aluminiumoxid C und Dispak® 14R25 im Gewichtsverhältnis 30 : 70, beide als Al_2O_3 berechnet.

d) Guss

[0130] 1 m² des begossenen Trägers enthält 10 g anorganische Oxide, berechnet als Al_2O_3 , und 1.2 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 18

c) Herstellung der Giesslösung

[0131] 14.41 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 8a) wurden zusammen mit 64.26 g Dispak® 14R25 unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurden 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g nochmals mit Ultraschall behandelt.

[0132] Die Giesslösung enthält die Substanzen Dispak® 14R25 und positiv geladenes Siliziumdioxid im Gewichtsverhältnis 90 : 10.

d) Guss

[0133] 1 m² des begossenen Trägers enthält 17.3 g an anorganischen Substanzen, und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 18 C1

c) Herstellung der Giesslösung

5 [0134] 71.5 g Dispa® 14R25 wurden bei einer Temperatur von 20° C in 2.14 g Essigsäure und 5.56 g deionisiertem Wasser unter Ultraschallbehandlung dispergiert. Nach Zugabe von 20.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) und dem Einstellen des Endgewichts auf 100 g mit deionisiertem Wasser wurde die Lösung nochmals 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

10 **d) Guss**

[0135] 1 m² des begossenen Trägers enthält 17.3 g anorganisches Oxid und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 19

15

c) Herstellung der Giesslösung

[0136] 48.75 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO₂ aus Beispiel 8a) wurden zusammen mit 2.69 g Dispa® 14R25 und 11.16 g deionisiertem Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g nochmals mit Ultraschall behandelt.

20

[0137] Die Giesslösung enthält die Substanzen Dispa® 14R25 und positiv geladenes Siliziumdioxid im Gewichtsverhältnis 10 : 90.

25

d) Guss

[0138] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g an anorganischen Substanzen und 1.75 g Polyvinylalkohol.

30

Vergleichsbeispiel 19 C1

c) Herstellung der Giesslösung

[0139] 54.17 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO₂ aus Beispiel 8a) wurden mit 19.43 g deionisiertem Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g nochmals mit Ultraschall behandelt.

35

d) Guss

40

[0140] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g an anorganischen Substanzen und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 20

45

c) Herstellung der Giesslösung

[0141] 43.33 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO₂ aus Beispiel 8a) wurden zusammen mit 7.23 g der wässrigen Dispersion von Al₂O₃ aus Beispiel 1a) und 11.16 g deionisiertem Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

50

[0142] Die Giesslösung enthält die Substanzen Aluminiumoxid C und positiv geladenes Siliziumdioxid im Gewichtsverhältnis 20 : 80.

55

d) Guss

[0143] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g an anorganischen Substanzen und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 20 C1

c) Herstellung der Giesslösung

5 [0144] 54.17 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 8a) wurden bei einer Temperatur von 40° C mit 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) gemischt. Anschliessend wurde die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

d) Guss

10

[0145] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g positiv geladenes Siliziumdioxid und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 21

15

c) Herstellung der Giesslösung

[0146] 10.83 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 8a) wurden zusammen mit 28.92 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1 a) und 11.16 g deionisiertem Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

20

[0147] Die Giesslösung enthält die Substanzen Aluminiumoxid C und positiv geladenes Siliziumdioxid im Gewichtsverhältnis 80 : 20.

25

d) Guss

[0148] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g an anorganischen Substanzen und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 21 C1

30

c) Herstellung der Giesslösung

[0149] 36.15 g der wässrigen Dispersion von Al_2O_3 aus Beispiel 1a) und 11.16 g deionisiertes Wasser wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 23.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

35

d) Guss

40

[0150] 1 m² des begossenen Trägers enthält 6.5 g Aluminiumoxid C und 1.75 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 22

c) Herstellung der Giesslösung

45

[0151] 4.86 g einer wässrigen Dispersion von Snowtex® Up (20.3%, erhältlich bei Nissan Chemical Industries Ltd., Tokio, Japan) wurden zusammen mit 18.05 g ICH 286, 1.2 g Essigsäure und 11.16 g deionisiertem Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 22.84 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

50

[0152] Die Giesslösung enthält die Substanzen ICH 286 und Snowtex® Up (negativ geladenes Siliziumdioxid) im Gewichtsverhältnis 95 : 5.

d) Guss

55

[0153] 1 m² des begossenen Trägers enthält 19.5 g an anorganischen Substanzen und 1.71 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 22 C1**c) Herstellung der Giesslösung**

[0154] 19 g ICH 286, 1.2 g Essigsäure und 40 g deionisiertes Wasser wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 22.84 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

d) Guss

[0155] 1 m² des begossenen Trägers enthält 19.5 g ICH 286 und 1.71 g Polyvinylalkohol.

Vergleichsbeispiel 22 C2**c) Herstellung der Giesslösung**

[0156] 49.26 g der wässrigen Dispersion von Snowtex® Up, 1.2 g Essigsäure und 20 g deionisiertes Wasser wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20° C gemischt. Anschliessend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 40° C erhitzt, 22.84 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) zugegeben und die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

d) Guss

[0157] 1 m² des begossenen Trägers enthält 19.5 g Snowtex® Up und 1.71 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 23**c) Herstellung der Giesslösung U**

[0158] 54.17 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO₂ aus Beispiel 8a) wurden bei einer Temperatur von 40° C mit 33.8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5%) gemischt. Anschliessend wurde die Lösung nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

d) Guss

[0159] 100 g / m² der obigen Giesslösung wurden wie üblich auf einen durchsichtigen Polyesterträger gegossen. Darauf wurden 100 g / m² der Giesslösung aus Beispiel 8c) als Überguss aufgetragen.

[0160] 1 m² des Untergusses enthält 6.5 g positiv geladenes Siliziumdioxid und 2.53 g Polyvinylalkohol.

[0161] 1 m² des Übergusses enthält 17.3 g an anorganischen Substanzen und 1.56 g Polyvinylalkohol.

Ergebnisse**Beispiele 1 - 5**

[0162] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischungen von Aluminiumoxid C und ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086) sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|
| 1 | 70 % Aluminiumoxid C 30 % ICH 286 | 8 | 4 |
| 2 | 60 % Aluminiumoxid C 40 % ICH 286 | 8 | 5 |

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|
| 3 | 50 % Aluminiumoxid C 50 % ICH 286 | 7 | 5 |
| 4 | 40 % Aluminiumoxid C 60 % ICH 286 | 0 | 5 |
| 5 | 30 % Aluminiumoxid C 70 % ICH 286 | 7 | 5 |
| 1 C1 | 100 % Aluminiumoxid C | 4 | 5 |
| 1 C2 | 100 % ICH 286 | 9 | 5 |

[0163] Den Ergebnissen aus Tabelle 5 ist sofort zu entnehmen, dass die optimale Mischung von Aluminiumoxid C und ICH 286 (Beispiel 4) eine viel bessere Bildhomogenität zeigt als die beiden Vergleichsbeispiele 1 C1 und 1 C2, die jeweils nur eine der beiden Komponenten enthalten.

[0164] Die Schichten der Beispiele 1 — 5 sind wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 1 C1.

Beispiel 6

[0165] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von Aluminiumoxid C und Disperak® 100/2 sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|---|-----------------|---------------|
| 6 | 30 % Aluminiumoxid C 70 % Disperak® 100/2 | 11 | 4 |
| 6 C1 | 100% Disperak® 100/2 | 17 | 4 |
| 6 C2 | 100 % Aluminiumoxid C | 14 | 2 |

[0166] Den Ergebnissen aus Tabelle 6 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von Aluminiumoxid C und Disperak® 100/2 (Beispiel 6) eine bessere Bildhomogenität zeigt als beide Vergleichsbeispiele 6 C1 und 6 C2, die jeweils nur eine der beiden Komponenten enthalten. Insbesondere sind die Bildhomogenität und das Farbausbluten mit der Mischung von Aluminiumoxid C und Disperak® 100/2 (Beispiel 6) viel besser als mit Aluminiumoxid C allein (Vergleichsbeispiel 6 C2).

[0167] Die Schicht von Beispiel 6 ist wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 6 C2.

Beispiel 7

[0168] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von Disperak® 100/2 und Dispak® 14R25 sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|---|-----------------|---------------|
| 7 | 64 % Disperak® 100/2 36 % Dispak® 14R25 | 12 | 4 |
| 7 C1 | 100 % Disperak® 100/2 | 24 | 2 |
| 7 C2 | 100 % Dispak® 14R25 | 50 | 1 |

[0169] Den Ergebnissen aus Tabelle 7 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von Dispak® 14R25 und Disperak® 100/2 (Beispiel 7) eine viel bessere Bildhomogenität und ein wesentlich geringeres Farbausbluten zeigt als die beiden Vergleichsbeispiele 7 C1 und 7 C2, die jeweils nur eine der beiden Komponenten enthalten.

Beispiele 8 - 12

[0170] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischungen von Aluminiumoxid C, ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086), Dispak® 14R25 und positiv geladenem Siliziumdioxid SiO₂ sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 8 | 70 % ICH 286 10 % Aluminiumoxid C 10 % Dispak® 14R25 10 % SiO ₂ (pos) | 4 | 5 |
| 9 | 80 % ICH 286 20 % SiO ₂ (pos) | 5 | 5 |
| 10 | 90 % ICH 286 10 % SiO ₂ (pos) | 5 | 5 |
| 11 | 80 % ICH 286 10 % Aluminiumoxid C 10 % SiO ₂ (pos) | 5 | 5 |
| 12 | 80 % ICH 286 10 % Dispak® 14R25 10 % SiO ₂ (pos) | 5 | 5 |
| 8 C1 | 100 % ICH 286 | 9 | 5 |

[0171] Den Ergebnissen aus Tabelle 8 ist sofort zu entnehmen, dass alle geprüften Mischungen von ICH 286, Aluminiumoxid C, Dispak® 14R25 und SiO₂ (pos) (Beispiele 8 - 12) eine bessere Bildhomogenität zeigen als das Vergleichsbeispiele 8 C1, das nur ICH 286 enthält.

Beispiel 13

[0172] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086) und Imogolit sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|-------------------------------|-----------------|---------------|
| 13 | 97.7 % ICH 286 2.3 % Imogolit | 6 | 5 |
| 1 C1 | 100 % ICH 286 | 9 | 5 |

[0173] Den Ergebnissen aus Tabelle 9 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086) und Imogolit eine bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 1 C1, das allein ICH 286 enthält.

Beispiel 14

[0174] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von Aluminiumoxid C und Imogolit sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|
| 14 | 97.7 % Aluminiumoxid C 2.3 % Imogolit | 2 | 5 |
| 14 C1 | 100 % Aluminiumoxid C | 4 | 5 |

[0175] Den Ergebnissen aus Tabelle 10 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von Aluminiumoxid C und Imogolit eine bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 14 C1, das allein Aluminiumoxid C enthält.

[0176] Die Schicht von Beispiel 14 ist wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 14 C1 und zeigt eine deutlich geringere Tendenz zur Rissbildung.

Beispiel 15

[0177] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von ICH 277 (Substanz aus Beispiel 1 a) von EP 0'875'394) und Aluminiumoxid C sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|
| 15 | 20 % Aluminiumoxid C 80 % ICH 277 | 5 | 5 |
| 15 C1 | 100 % ICH 277 | 8 | 5 |

[0178] Den Ergebnissen aus Tabelle 11 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von Aluminiumoxid C und ICH 277 eine bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 15 C1, das allein ICH 277 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'875'394) enthält.

Beispiel 16

[0179] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid SiO₂ (pos) und Imogolit sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 16 | 96 % SiO ₂ (pos) 4 % Imogolit | 5 | 5 |
| 16 C1 | 100 % SiO ₂ (pos) | 12 | 5 |

[0180] Den Ergebnissen aus Tabelle 12 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid SiO₂ (pos) und Imogolit eine viel bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 15 C1, das allein positiv geladenes Siliziumdioxid enthält.

[0181] Die Schicht von Beispiel 16 ist wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 16 C1 und zeigt eine viel geringere Tendenz zur Rissbildung.

Beispiel 17

[0182] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von Aluminiumoxid C und Dispa® 14R25 sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 17 | 20 % Aluminiumoxid C 80 % Dispa® 14R25 | 12 | 2 |
| 17 C1 | 100 % Dispa® 14R25 | 35 | 1 |

[0183] Den Ergebnissen aus Tabelle 13 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von Aluminiumoxid C und Dispa® 14R25 eine viel bessere Bildhomogenität und weniger Farbausbluten zeigt als das Vergleichsbeispiel 17 C1, das allein Dispa® 14R25 enthält.

Beispiel 18

[0184] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid und Dispa® 14R25 sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|---|-----------------|---------------|
| 18 | 10 % SiO ₂ (pos) 90 % Dispa® 14R25 | 10 | 4 |
| 18 C1 | 100 % Dispa® 14R25 | 27 | 2 |

[0185] Den Ergebnissen aus Tabelle 14 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von SiO₂ (pos) und Dispa® 14R2 eine bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 18 C1, das allein Dispa® 14R2 enthält.

[0186] Die Schicht von Beispiel 18 ist wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 18 C1 und zeigt eine viel geringere Tendenz zur Rissbildung.

Beispiel 19

[0187] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid und Dispak® 14R25 sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 19 | 90 % SiO ₂ (pos) 10 % Dispak® 14R25 | 9 | 5 |
| 19 C1 | 100 % SiO ₂ (pos) | 1 | 5 |

[0188] Die Schicht von Beispiel 19 ist viel transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 19 C1, die viele Mikrorisse enthält und deshalb fast undurchsichtig ist.

[0189] Den Ergebnissen aus Tabelle 15 ist zu entnehmen, dass die Mischung von SiO₂ (pos) und Dispak® 14R25 eine schlechtere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 19 C1, das allein SiO₂ (pos) enthält. Der Grund dafür sind die vielen Mikrorisse, in denen die Tinten gut aufgenommen werden. Ein solches Material ist aber als durchsichtiges Material unbrauchbar.

Beispiel 20

[0190] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid C sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 20 | 80 % SiO ₂ (pos) 20 % Aluminiumoxid C | 8 | 5 |
| 20 C1 | 100 % SiO ₂ (pos) | 13 | 3 |

[0191] Den Ergebnissen aus Tabelle 16 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von SiO₂ (pos) und Aluminiumoxid C eine bessere Bildhomogenität und weniger Farbausbluten zeigt als das Vergleichsbeispiel 20 C1, das allein SiO₂ (pos) enthält.

[0192] Die Schicht von Beispiel 20 ist wesentlich transparenter als die Schicht von Vergleichsbeispiel 20 C1.

Beispiel 21

[0193] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von positiv geladenem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid C sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|--|-----------------|---------------|
| 21 | 20 % SiO ₂ (pos) 80 % Aluminiumoxid C | 3 | 5 |
| 21 C1 | 100 % Aluminiumoxid C | 5 | 5 |

[0194] Den Ergebnissen aus Tabelle 17 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von SiO₂ (pos) und Aluminiumoxid C eine bessere Bildhomogenität zeigt als das Vergleichsbeispiel 21 C1, das allein Aluminiumoxid C enthält.

Beispiel 22

[0195] Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten der Mischung von negativ geladenem Siliziumdioxid Snowtex® Up und ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086) sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

| Beispiel Nr. | System | Bildhomogenität | Farbausbluten |
|--------------|------------------------------|-----------------|---------------|
| 22 | 5 % Snowtex® Up 95 % ICH 286 | 7 | 5 |
| 22 C1 | 100 % ICH 286 | 11 | 3 |
| 22 C2 | 100 % Snowtex® Up | 30 | 1 |

[0196] Den Ergebnissen aus Tabelle 18 ist sofort zu entnehmen, dass die Mischung von negativ geladenem Siliziumdioxid Snowtex® Up und ICH 286 (Substanz aus Beispiel 1a) von EP 0'967'086) eine bessere Bildhomogenität und wesentlich weniger Farbausbluten zeigt als die Vergleichsbeispiele 21 C1 und 22 C2, die jeweils nur eine der beiden Mischungskomponenten enthalten.

Beispiel 23

[0197] Die Doppelschichten zeigten keine Trübung an der Schichtgrenze, unabhängig davon, ob die beiden Gieslösungen einzeln nacheinander oder gemeinsam auf den Träger aufgebracht wurden. Nach dem Bedrucken war die Bildqualität gleich wie bei einem Vergleichsguss mit doppelt aufgebrachtem Unterguss. Die Doppelschichten waren aber wesentlich transparenter als die doppelt aufgetragene Schicht des Untergusses.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus einem oder mehreren Bindemitteln und einer Mischung verschiedener wasserunlöslicher, anorganischer Oxide der Elemente Aluminium oder Silizium, von Oxid/hydroxiden des Elements Aluminium oder von Aluminiumsilikaten aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eines dieser Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate ein Porenvolumen ≥ 40 ml / 100g aufweist und in einer Menge von mindestens 8 % bezogen auf die Gesamtmenge der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, der Oxid/hydroxide oder der Aluminiumsilikate vorhanden ist, die Primärteilchen der Komponente mit dem grössten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser von weniger als 20 nm besitzen und die Primärteilchen der Komponente mit dem kleinsten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser haben, der grösser als 1/20 des äquivalenten Kugeldurchmessers der Primärteilchen der Komponente mit dem grössten Volumen ist.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eines dieser Oxide, Oxid/hydroxide oder Silikate mit einem Porenvolumen ≥ 40 ml / 100g in einer Menge von mindestens 40 % bezogen auf die Gesamtmenge der wasserunlöslichen, anorganischen Oxide, Oxid/hydroxide oder Aluminiumsilikate vorhanden ist.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Primärteilchen der Komponente mit dem grössten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser von weniger als 15 nm besitzen und die Primärteilchen der Komponente mit dem kleinsten Volumen einen äquivalenten Kugeldurchmesser haben, der grösser als 1/10 des äquivalenten Kugeldurchmessers der Primärteilchen der Komponente mit dem grössten Volumen ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung kugelförmig und eine andere plättchenförmig ist.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung kugelförmig und eine andere stäbchenförmig ist.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung kugelförmig und eine andere faserförmig ist.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung plättchenförmig und eine andere faserförmig ist.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung Aluminiumoxid/hydroxid und eine andere γ - oder δ - Aluminiumoxid ist.
- 5 9. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung Aluminiumoxid/hydroxid und eine andere Siliziumdioxid ist.
- 10 10. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung γ - oder δ - Aluminiumoxid und eine andere Siliziumdioxid ist.
- 11 11. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliziumdioxid positiv geladen ist.
- 12 12. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung γ - oder δ - Aluminiumoxid und eine andere Imogolit ist.
- 15 13. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung positiv geladenes Siliziumdioxid und eine andere Imogolit ist.
- 20 14. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Komponenten der Mischung Aluminiumoxid/hydroxid und eine andere Imogolit ist.
- 25 15. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumoxid/hydroxid die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 in einer Menge zwischen 0.04 und 4.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 enthält.
- 30 16. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bindemittel Gelatine, Polyvinylalkohol, Derivate des Polyvinylalkohols, Polyvinylpyrrolidon oder Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.
- 35 17. Pigmenthaltige Beschichtungsmasse zur Herstellung einer Tintenaufnahmeschicht für ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck gemäss den Ansprüchen 1 bis 15.
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 81 0477

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| A,D | EP 0 967 086 A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 39 * * Seite 5, Zeile 15 - Zeile 22 * * Ansprüche 1,4-6,10 * | 1-17 | B41M5/00 C01F7/02 C09D129/04 C01B33/26 D21H19/38 D21H19/40 C01B33/12 C08K3/22 |
| A,D | EP 0 875 394 A (ILFORD GMBH) 4. November 1998 (1998-11-04) * Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 14; Ansprüche 1,6-11 * * Spalte 6, Zeile 15 - Zeile 19 * | 1-17 | |
| A,D | WO 00 02736 A (W.R.GRACE AND COMPANY) 20. Januar 2000 (2000-01-20) * Seite 5, Zeile 17 - Zeile 26 * * Seite 12, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 13 * * Ansprüche 1,5-7,14,17-19,23,30 * * Beispiel 1 * | 1-17 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| | | | B41M C01F C09D C01B D21H C08K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 1. November 2000 | Prüfer Bacon, A |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.92 (P4003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 81 0477

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-11-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 967086 | A | 29-12-1999 | JP 2000043410 A | 15-02-2000 |
| EP 875394 | A | 04-11-1998 | JP 10329404 A | 15-12-1998 |
| WO 0002736 | A | 20-01-2000 | AU 4973099 A | 01-02-2000 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.